



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 31 30 633.0  
1. 8. 81.  
17. 2. 83

DE 3130633 A1

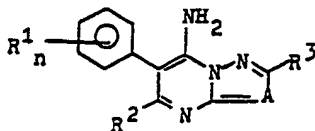
㉗ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:  
Eicken, Karl, Dipl.-Chem. Dr., 6708 Wachenheim, DE;  
Scheib, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., 6701 Schauernheim, DE;  
Theobald, Hans, Dipl.-Chem. Dr.; Pommer, Ernst-Heinrich,  
Dr. Biol., 6703 Limburgerhof, DE; Ammermann, Eberhard,  
Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

neigentum

⑤ 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel

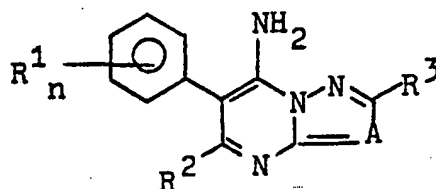


worin R<sup>1</sup> gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls substituiert sind, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, n 1 oder 2, A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei R<sup>4</sup> die Bedeutung von R<sup>2</sup> hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl und zusammen mit R<sup>3</sup> eine Alkylkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet und diese enthaltende Fungizide. (31 30 633)

DE 3130633 A1

Patentansprüche

1. 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



10

worin

15

$R^1$  gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxy substituiertes Alkyl, Halogen, Alkoxy, Cyano, Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, mit dem Phenylring annellierte Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sind,

20

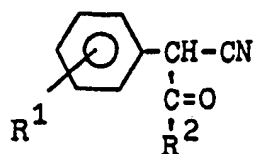
$n$  1 oder 2  
 $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff, Alkyl, oder Aryl,  
 $A$  ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

25

$R^4$  die Bedeutung von  $R^2$  hat und zusätzlich Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit  $R^3$  eine Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu 2 Doppelbindungen bedeutet.

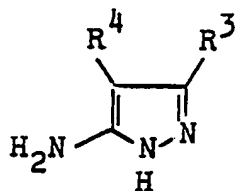
30

2. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidinen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Benzylcyanid der Formel



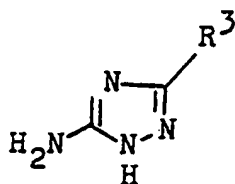
II,

in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem 5(3)-Aminopyrazol der Formel



III,

oder mit einem 5(3)-Amino-1,2,4-triazol der Formel



IV,

in welcher  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

3. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 7-Amino-azolo[1,5- $\alpha$ ]pyrimidin gemäß Anspruch 1.

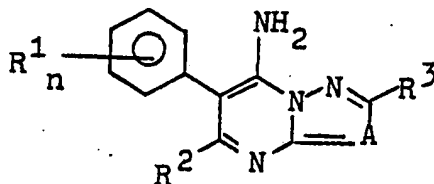
7-Amino-azolo[1,5-*a*]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue 7-Amino-azolo-  
5 [1,5-*a*]pyrimidine, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide.

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-*a*]pyrimidine pharma-  
kologische Eigenschaften besitzen (FR-PS 2 448 542;  
10 DD-PS 99 794; DD-PS 55 956; J. pharm. Soc. Japan 84 (1964), S. 1113-1118).

Es wurde nun gefunden, daß neue 7-Amino-azolo[1,5-*a*]pyri-  
midine der Formel

15



20

worin

R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Halogen oder Alkoxi substitu-  
iertes Alkyl, Halogen, Alkoxi, Cyano, Cycloalkyl,  
Aryl, Aryloxi, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxi,  
25 Arylalkylthio, mit dem Phenylring annelliertes Benzol,  
Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls  
im aromatischen Teil durch Alkyl, Alkoxi, Halogen  
oder Cyano substituiert sind,

n 1 oder 2,

30 R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeuten,  
wobei

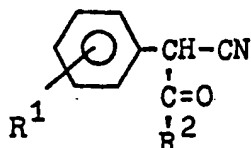
R<sup>4</sup> die Bedeutung von R<sup>2</sup> hat und zusätzlich Halogen,  
Cyano, oder Alkoxycarbonyl oder zusammen mit R<sup>3</sup> eine  
35 Alkylenkette gegebenenfalls mit bis zu zwei Doppel-

bindungen bedeutet,  
eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Phycomyceten haben.

- 5 Unter den Resten  $R^1$  sind beispielsweise gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom oder  $C_1-C_4$ -Alkoxi substituiertes  $C_1-C_{12}$ -Alkyl, Fluor, Chlor, Brom,  $C_1-C_{12}$ -Alkoxi, Cyano,  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl, Aryl (Phenyl), Aryloxi (Phenyloxi), Arylthio (Phenylthio), Arylalkyl (Benzyl), Arylalkyloxi (Benzyloxi), Arylalkylthio (Benzylthio) mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen, mit dem Phenylring annelliertes Benzol, Indan oder Tetrahydronaphthalin, welche gegebenenfalls im aromatischen Teil durch  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxi, Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können, zu verstehen.

- Unter den Resten  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  in der Bedeutung von  $R^2$  ist beispielsweise Wasserstoff,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder gegebenenfalls durch Chlor,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxi substituiertes Phenyl zu verstehen. Darüber hinaus kann  $R^4$  Chlor, Brom, Cyan oder  $C_1-C_4$ -Alkoxycarbonyl bedeuten oder zusammen mit  $R^3$  eine gegebenenfalls bis zu zwei Doppelbindungen enthaltende  $C_3-C_4$ -Alkylenkette bedeuten. Unter Alkyl oder Alkyl einer Alkoxigruppe bei den Resten  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  ist je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatome Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl und ihre Isomeren zu verstehen.

- Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man substituierte Benzylcyanide der Formel



II,

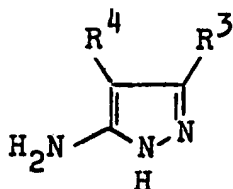
01.08.61  
5

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035319

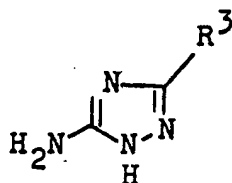
in welcher  $R^1$  und  $R^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit 5(3)-Aminopyrazolen der Formel



III,

oder mit

5(3)-Amino-1,2,4-triazolen der Formel



IV,

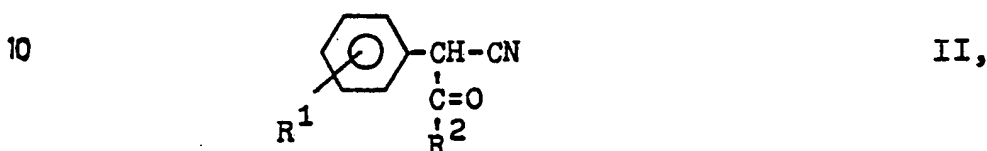
in welcher  $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Alkansäuren als Lö-

sungsmitteln ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teil-  
weisem Verdampfen der Alkansäure, die Reste der Alkan-  
säure durch Zugabe von wäßrigem Alkali zu neutralisieren,  
wobei die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine meist in  
5 sehr reiner Form auskristallisieren.

Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimi-  
dine benötigten substituierten Benzylcyanide der Formel

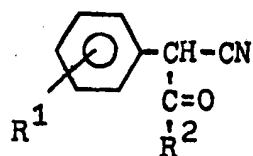


sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden  
15 aus Benzylcyaniden und Carbonsäureestern mit Alkalialko-  
holaten oder Alkalihydriden hergestellt werden (J. Amer.  
Chem. Soc. 73, (1951) S. 3766).

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die substituierten  
20 Benzylcyanide der Formel II

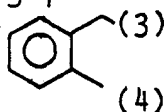
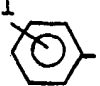
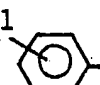
1,5 Mol Natriumalkoholat wird in 1 l Toluol eingetragen  
und anschließend 1,0 Mol eines Benzylcyanids und dann  
2,0 Mol eines Carbonsäureesters unter Rühren zugetropft,  
25 wobei die Temperatur auf 40 bis 50°C ansteigt. Nach 2-stün-  
digem Nachrühren bei 75 bis 80°C wird abgekühlt und mit  
2 l Wasser versetzt. Aus der wäßrigen Phase isoliert man  
nach zweimaligem Waschen mit 0,2 l Toluol durch Ansäuern  
mit halbkonzentrierter (etwa 50 Gew.%) Schwefelsäure auf  
30 pH 2 das substituierte Benzylcyanid der Formel II (Aus-  
beuten: 70 bis 90 %).

Auf diese Weise können folgende substituierten Benzyl-  
cyanide der Formel



II,

5 hergestellt werden:

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Fp. (°C)
	2-CH <sub>3</sub>	H	89
	3-CH <sub>3</sub>	H	119
10	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	169
	3-CH <sub>3</sub> O	H	102
	3-Cl	H	178
	4-Cl	H	164
	4-Br	H	176
15	3-CF <sub>3</sub>	H	107
	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82
	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	45
	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	90
	4-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> O	H	116
20	4-1C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	84
		H	205
	3,4-Cl <sub>2</sub>	H	170
25	2-CH <sub>3</sub> , 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	120
	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	228
	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -O	H	188
	4-(ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	81
	2,4-Cl	H	166
30	4-CN	H	222
	R <sup>1</sup>  = β-Naphthyl	H	
35	R <sup>1</sup>  = α-Naphthyl	H	



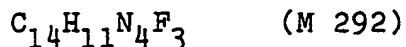
Die folgenden Beispiele betreffen die Herstellung der neuen Wirkstoffe.

### Beispiel 1

5

21,3 g m-Trifluormethyl-2-formyl-benzylcyanid und 9,7 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol werden in 100 ml Eisessig 4 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz mit 500 ml Wasser verdünnt und mit 2 n NaOH-Lösung auf pH 5 bis 6 eingestellt, wobei ein öliges Produkt ausfällt, das nach Anreiben kristallisiert. Nach Absaugen der Kristalle, mehrfachen Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 25,0 g 7-Amino-2-methyl-6-(3'-trifluormethylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 176°C (Verbindung 10).

15



	C	H	N
ber.:	57,54	3,79	19,17
gef.:	57,6	3,9	18,9

20

### Beispiel 2

10,5 g p-tert.-Butyl-2-formyl-benzylcyanid und 4,8 g 3(5)-Amino-5(3)-methylpyrazol werden in 40 ml Dimethylformamid 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 150 ml Wasser zugetropft. Nach dem Absaugen der Kristalle, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum bei 50°C erhält man 11,3 g 7-Amino-2-methyl-6-(4'-tert.butylphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin vom Fp. 218°C (Verbindung 5).

30

35

BASF Aktiengesellschaft

- 7 -

O.Z. 0050/035319

$C_{17}H_{20}N_4$  (M 280)

	C	H	N
ber.:	72,83	7,19	19,98
5 gef.:	72,8	7,1	19,9

### Beispiel 3

10 11,8 g m-Phenoxi-2-formylbenzylcyanid und 4,3 g 3-Amino-  
 triazol werden in 40 ml Eisessig 6 Stunden am Rückfluß  
 erhitzt, nach dem Abkühlen mit 300 ml Wasser versetzt und  
 mit 2 n NaOH auf pH 6 eingestellt. Die ausgefallenen  
 Kristalle werden abgesaugt und getrocknet (14,1 g). Nach  
 Lösen in 30 ml heißem Dimethylformamid abkühlen, Füllen  
 15 mit 10 ml Methanol, Waschen der abgesaugten Kristalle  
 mit weiterem Methanol und Trocknen erhält man 9,6 g  
 7-Amino-6-(3'-phenoxiphenyl)-1,2,4-triazolo[1,5-a]pyrimidin  
 vom Fp. 248-250°C (Verbindung 44).

20  $C_{17}H_{13}N_5O$  (M 303)

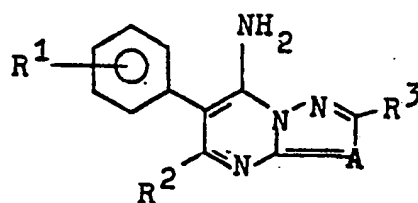
	C	H	N
ber.:	67,32	4,32	23,09
25 gef.:	67,8	4,2	22,9

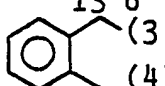
Nach den oben beschriebenen Verfahren werden folgende  
 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine hergestellt.

30

35

5



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
10	1 3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	212
	2 3,4-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	188
	3 2-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	224
	4 3-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	158
	5 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	218
	6 3-CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	124
	7 3-Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	174
15	8 4-Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
	9 4-Br	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	171
	10 3-CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	176
	11 3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	173
20	12 4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	150
	13 4-H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	132
	14  (3) (4)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	328
	15 4-1C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	162
25	16 3,4-Cl <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	160
	17 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; 2-CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	238
	18 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	197
	19 4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	160
	20 4-(ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
	21 2,4-Cl <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	245
30	22 3-CF <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	184
	23 3-CF <sub>3</sub>	H	CH=CH-CH=CH		CR <sup>4</sup>	243
	24 4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH=CH-CH=CH		CR <sup>4</sup>	248
	25 4-CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	200
	26 3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	H	CR <sup>4</sup>	166

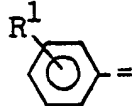
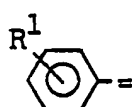
01.08.81

M

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/035319

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
5	27	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	H	CR <sup>4</sup>	210
	28	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CR <sup>4</sup>	273
	29	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	196
	30	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CR <sup>4</sup>	231
	31	4-CN	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	229
	32	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	Br	CR <sup>4</sup>	258
	33	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -			
10	34	 = β-Naphthyl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	242
	35	 = α-Naphthyl	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	211
15	36	2-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	252
	37	3-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	222
	38	3-CH <sub>3</sub> O	H	H	-	N	246
	39	3-CF <sub>3</sub>	H	H	-	N	280
	40	3-CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	
	41	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	H	-	N	327
	42	3-Cl	H	H	-	N	282
20	43	4-Br	H	H	-	N	303
	44	3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	-	N	250
	45	4-Cl	H	H	-	N	257
	46	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	N	268
	47	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ; 2-CH <sub>3</sub>	H	H	-	N	288
	48	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-	N	300
	49	4-H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> -O	H	H	-	N	256
25	50	4-1-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	-	N	272
	51	3,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	-	N	284
	52	2,4-Cl <sub>2</sub>	H	H	-	N	283
	53	4(ClCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> )	H	H	-	N	217
	54	4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -O	H	H	-	N	268

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp. (°C)
55	4-CN	H	H	-	N	345
56	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-		
57	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	N	370
58	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	242
59	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	168
60	4-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	192
61	4(4'-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> O)	H	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	207

10

Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans* an Tomaten und Kartoffeln, *Phytophthora parasitica* an Erdbeeren, *Phytophthora cactorum* an Äpfeln, *Pseudoperonospora cubensis* an Gurken, *Pseudoperonospora humuli* an Hopfen, *Peronospora destructor* an Zwiebeln, *Peronospora sparsa* an Rosen, *Peronospora tabacina* an Tabak, *Plasmopara viticola* an Reben, *Plasmopara halstedii* an Sonnenblumen, *Sclerospora macrospora* an Mais, *Bremia lactucae* an Salat, *Mucor mucedo* an Früchten, *Rhizopus nigricans* an Rüben, *Erysiphe graminis* an Getreide, *Uncinula necator* an Reben, *Podophaera leucotricha* an Äpfeln, *Sphaerotheca fuliginea* an Rosen, *Erysiphe cichoriacearum* an Gurken. Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 5 kg Wirkstoff je ha.

30

Die neuen Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der

35

Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten. Eine besonders günstige Vergrößerung des Wirkungsspektrums wird mit folgenden Fungiziden erzielt:

- Manganethylenbisdithiocarbamat
- 10 Mangan-Zinkethylenbisdithiocarbamat
- Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N-ethylen-bis-dithiocarbamat)
- N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
- N-Trichlormethyl-phthalimid
- 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
- 15 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
- 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol
- 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
- 2,3-Dichlor-6-methyl-1,4-oxathiin-5-carbonsäureanilid
- 2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
- 20 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
- 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
- 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
- N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
- 25 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
- 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion.

30 Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen kombiniert werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern, nicht aber einschränken.

Fungizide, die mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffen kombiniert werden können sind beispielsweise:

- Dithiocarbamate und deren Derivate, wie
- 5 Ferridimethyldithiocarbamat
  - Zinkdimethyldithiocarbamat
  - Zinkethylenbisdithiocarbamat
  - Tetramethylthiuramdisulfide
  - Zink-(N,N-propylen-bis-dithiocarbamat)
  - 10 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat) und
  - N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid
- Nitroderivate, wie
- 15 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat
  - 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat
  - 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat
- heterocyclische Strukturen, wie
- 20 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
  - 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin
  - O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat
  - 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4-triazol)
  - 25 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon
  - 2-Thio-1,3-dithio-(4,5-b)-chinoxalin
  - 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester
  - 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon
  - Pyridin-2-thio-1-oxid
  - 30 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
  - 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid
  - 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
  - 2-(Furyl-(2))-benzimidazol

- Piperazin-1,4-di-yl-bis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-form-  
amid  
2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol  
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin  
5 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol  
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
sowie verschiedene Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat  
10 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutar-  
imid  
Hexachlorbenzol  
N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefel-  
15 säurediamid  
2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid  
2-Methyl-benzoesäure-anilid  
2-Jod-benzoesäure-anilid  
1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan  
20 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze  
2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze  
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-  
-2-butanon  
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-  
25 -2-butanol  
 $\alpha$ -(2-Chlorphenyl)- $\alpha$ -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol.

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von  
direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch  
30 hochprozentige wäßrige, ölige oder sonstige Suspensionen  
oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten,  
Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten, durch Versprühen,  
Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen  
angewendet. Die Aufwendungsformen richten sich ganz nach  
35 den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall mög-



lichst die feinste Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.

5 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, 10 Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, 15 N-Methylpyrrolidon, Wasser usw. in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur 20 Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen Lösungsmittel gelöst, mittels Haft-, Netz-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, 25 die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind. Als oberflächenaktive Stoffe kommen in Betracht:

Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, 30 Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkohol- 35

glykolether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Poloxyethylen-octylphenylether, ethoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulaten, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kreide, Talkum, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehle, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Für die folgenden Versuche wurden als bekannte Vergleichswirkstoffe die folgenden Verbindungen verwendet.

N-Trichlormethylthio-phthalimid (Verbindung A),  
7-Amino-2-methyl-5-phenyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin  
(Verbindung B).

Versuch 1Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

5 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden mit wässriger Spritzbrühe, die 80 % (Gew.%) Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Um die Wirkungsdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, werden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (*Rebenperonospora*) infiziert. Da-

10 nach werden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit werden die Pflan-

15 zen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten. Die Wirkstoffe 1, 5, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 27, 37, 41, 42, 44

20 zeigten bei Anwendung einer 0,025 %igen Wirkstoffbrühe eine bessere fungizide Wirkung als die bekannten Vergleichsmittel A und B.

25 Beispiele für Zubereitungen sind:

I. Man vermischt 90 Gew.-Teile der Verbindung 1 mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster

30 Tropfen geeignet ist.

II. 20 Gew.-Teile der Verbindung 5 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis

35 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanol-

amin, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzol-sulfonsäure und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

III. 20 Gew.-Teile der Verbindung 10 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

IV. 20 Gew.-Teile der Verbindung 11 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Rizinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

V. 80 Gew.-Teile der Verbindung 37 werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-alpha-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

VI. 3 Gew.-Teile der Verbindung 41 werden mit 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

010581

20

BASF Aktiengesellschaft

- 18 -

O.Z. 0050/035319

- VII. 30 Gew.-Teile der Verbindung 42 werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 40 Gew.-Teile der Verbindung 44 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- IX. 20 Teile der Verbindung 1 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölig Dispersion.